O ANHYDROZWIĄZKACH.

NAPISAŁ

STEFAN NIEMENTOWSKI.

Osobne odbicie z XV. tomu Rozpraw i Sprawozdań Wydz. matem.-przyr. Akad. Umiej.

KRAKÓW.
Z DRUKARNI UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO
pod zarządem Anatola Maryjana Kosterkiewicza.
1886.

O ANHYDROZWIĄZKACH.

Napisał

STEFAN NIEMENTOWSKI.

W roku 1872 podał F. Hobrecker [1]), że przy redukcyi niektórych nitracetaminów powstają ciała należące do grupy związków opisanych po raz pierwszy przez A. W. Hofmanna [2]) pod nazwą anhydrozasad.

Tak n. p. przy redukcyi nitracetamidotoluolu

$$CH_3-C_6H_3\left\langle\begin{matrix}NO_2\\ NH.CO.CH_3\end{matrix}\right.$$

nie powstaje, jakby się spodziewać należało, acetdiamidotoluol

$$CH_3-C_6H_3\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ NH.CO.CH_3\end{matrix}\right. ,$$

lecz związek zawierający o jednę drobinę wody mniej aniżeli acetdiamidotoluol. Konstytucyję tego nowego związku wyraził Hobrecker wzorem:

$$CH_3-C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\ NH\end{matrix}\right\rangle C_2H_3$$

i nazwał go etenyldiamidotoluolem.

---

1) F. Hobrecker: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* V, 920.

2) A. W. Hofmann: *Berichte der Academie zu Berlin.* 1865, 649; — *Jahresberichte für Chemie.* 1865, 414.

Późniejszym znakomitym pracom H. Hübnera i jego uczniów, zawdzięczamy głównie dowód, że tylko orto-diaminy tego rodzaju anhydrozwiązki tworzyć mogą. Z prac bowiem pod kierownictwem Hübnera przeprowadzonych przez Chichester A. Bella [1]), L. Mearsa [2]), Sennewalda [3]), Stövera [4]) i innych, — jako też z prac samodzielnych Hobreckera [5]) i Ladenburga [6]) wynika, że para- i meta-diaminy w żadnych warunkach anhydrozwiązków nie tworzą.

Tymczasem pomimo tych obszernych poszukiwań nad anhydrozwiązkami, ich budowy prawie nie znamy; nie wiemy bowiem w jaki sposób występuje woda z pewnego n. p. acetylowanego diaminu w chwili jego przemiany w anhydrozwiązek.

Fakt ten może być wprawdzie obojętnym przy związkach tego rodzaju, które prócz anhydrogrupy

$$X {= \atop -} \left({N \atop NH} \gt C \,.\, C_xH_y \right)$$

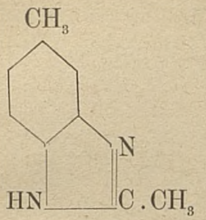
w rdzeniu węglekuwodowym X nic więcej nie zawierają, a więc n. p. przy etenyldiamidobenzolu:

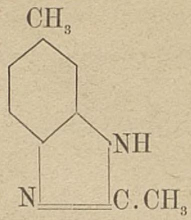
$$C_6H_4 \lt {N \atop NH} \gt C_2H_3.$$

Gdy jednak w tym rdzeniu węglekuwodowym atomy wodu podstawiać będziemy atomami innych pierwiastków lub pewnemi grupami atomowemi, to spostrzeżemy, że dla tego samego produktu podstawienia możliwe są zawsze dwa izomeryczne związki. Tak n. p. od m- p- diamidotoluolu wyprowadzają się dwa izomeryczne etenyldiamidotoluole:

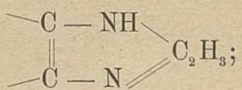
---

1) Chich. A. Bell: *Berichte d. d. chem. Ges.* VII, 497 i 1504.
2) L. Mears: Tamże IX, 774.
3) Sennewald: Tamże IX, 774.
4) Stöver: *Annalen d. Chem. u. Pharm* **208**, 300.
5) F. Hobrecker: l. c.
6) A. Ladenburg: *Berichte d. d ch. Ges.* VIII, 677.



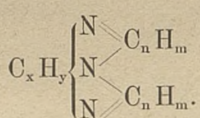


stósownie do tego, czy grupa metylowa w rdzeniu benzolowym znajduje się w położeniu para do grupy imidowej, czy też do atomu azotu grupy anhydrowej:

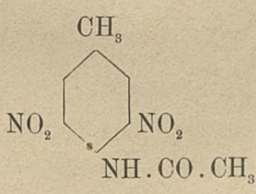


dla tego też nie wiemy, który z dwóch powyższych wzorów, otrzymanemu przez Hobreckera etenyldiamidotoluolowi, w rzeczy samej odpowiada.

Celem rozwiązania tych, do budowy anhydrozwiązków odnoszących się zagadnień, postanowiłem zbadać dokładnie działanie bezwodników niektórych kwasów organicznych na orto-amidoanhydrozwiązki. Spodziewać się też można było, że na tej drodze dadzą się otrzymać dianhydrozwiązki, o ogólnym wzorze:

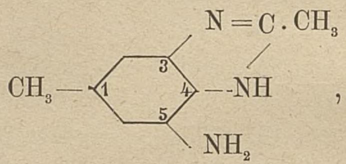


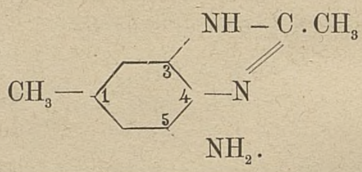
W niniejszej pracy wychodzę od dinitroacettoluidu:



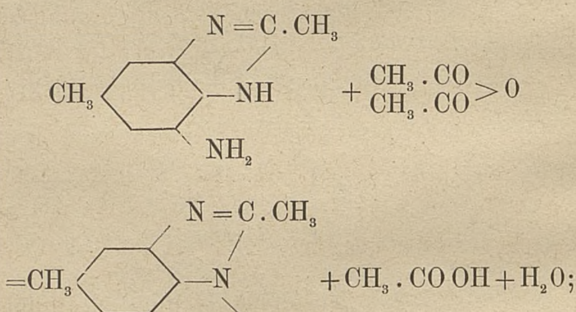
zawierającego obydwie grupy nitrowe w położeniu orto do grupy acetamidowej. Związek ten przy redukcyi powinien,

w myśl reakcyi Hobreckera, dawać etenyltriamidotoluol, którego budowę mógłby jeden z następujących dwóch wzorów wskazywać:

I. 

II. 

Spodziewać się należało, że związek, którego budowa odpowiadałaby wzorowi pierwszemu (I), przejdzie pod działaniem bezwodnika kwasu octowego w dietenyltriamidotoluol, podług równania:



podczas gdy powstanie tego rodzaju dianhydrozwiązku, w tych samych warunkach, z ciała o budowie wyrażonej wzorem II, tylko po uprzedniej przemianie tegoż w ciało o budowie wyrażonej wzorem I, byłoby możliwem.

Diamidoacettoluid.

$(1) CH_3 . C_6H_2 . (3) NH_2 . (4) NH . CO CH_3 . (5) NH_2 .$

Większe ilości dinitroacettoluidu przygotowałem sobie podług przepisu podanego przez Beilsteina i Kuhlberga [1]). 1 cz. sproszkowanego acettoluidu wsypuje się w małych porcyjach w 4 cz. oziębionego, dymiącego kwasu azotowego (o cięż. gat. 1·52). Wytwór działania wlewa się następnie w śnieg lub w wodę z lodem, wydzielone nitrozwiązki na sączku wodą przemywa, suszy i eterem wyciąga. Powstały równocześnie mononitroacettoluid przechodzi do eterycznego rozczynu, podczas gdy dinitroacettoluid pozostaje nierozpuszczony. Jest on już po jedno- lub dwurazowem przekrystalizowaniu z alkoholu zupełnie czysty.

Najkorzystniejszy wydatek czystego dinitroproduktu, bo do 66% ciężaru użytego acettoluidu, otrzymuje się wówczas, gdy się na raz najwyżej 25 gr. acettoluidu nitruje, przyczem uważać należy, aby się ciepłota kwasu azotowego ponad 5° C. nie wzniosła.

Jeśli chcemy uniknąć tworzenia się mononitroacettoluidu, to należy 1 cz. acettoluidu wprowadzić w 6 cz. dymiącego kwasu azotowego (c. g. 1·52) lub w mięszaninę 4 cz. kwasu azotowego i 4 cz. zgęszczonego kwasu siarkowego. Ponieważ jednak przytem przebieg działania jest dość gwałtownym, przeto aby czysty produkt otrzymać, należy dobrze chłodzić mięszaniną soli kuchennej i lodu lub śniegu.

1ne część tak otrzymanego, czystego, dinitroacettoluidu mięsza się w obszernej kolbie z 8u cz. zgęszczonego kwasu solnego i 3 cz. cyny. Ciepłota mięszaniny podnosi się szybko

---

[1]) Beilstein und Kuhlberg: *Annalen d. Chemie und Pharmacie.* 158, 341.

do zagotowania się, przyczem dinitroacettoluid rozpuszcza się. Celem doprowadzenia redukcyi do końca, ogrzewa się jeszcze kolbkę mniej więcej godzinę w łaźni piaskowej do wrzenia płynu, — poczem zawartość jej w parownicy odparowuje się do suchości, pozostałość we wodzie rozpuszcza, i z tego rozczynu cynę kwasem siarkowodowym strąca. Przesącze od siarczku cyny podparowuje się szybko do gęstości syropu i w zimnem miejscu pozostawia. Po niejakim czasie, prędzej przy pocieraniu laseczką szklanną, krzepną one w masę krystaliczną, złożoną z grubych, koncentrycznie ugrupowanych pryzmatycznych igiełek. Po dwukrotnem przekrystalizowaniu z wyskoku, dał związek ten przy rozbiorze następujące liczby:

I. 1·4035 g. substancyi straciły w 110° C.: 0·0550 g. wody:

	Obliczone dla	
Znaleziono:	$C_9H_{13}N_3O.HCl + \frac{1}{2}aq$;	$C_9H_{11}N_3.HCl + \frac{1}{2}aq$
wody: 3·91%	4·00%	4·35%.

II. 0·2024 g. substancyi, w 110° C. suszonej, dały 0·1365 g. chlorku srebra.

III. 1·3482 g. substancyi, w 110° C. suszonej, dały 0·9037 g. chlorku srebra.

		Obliczone dla:	
Znaleziono:		$C_9H_{13}N_3O.HCl$;	$C_9H_{11}N_3.HCl$
II.	III.		
chloru: 16·68%	16·58%	16·47%	17·97%.

Chlorowodan ten jest w eterze, acetonie i benzolu nierozpuszczalny, natomiast rozpuszcza on się w wyskoku i bardzo łatwo we wodzie. Z chlorkiem platynowym daje osad prawie czarny, prawdopodobnie soli podwójnej.

Amonijak lub ług sodowy strącają z wodnych rozczynów tej soli siwe, czasem czekoladowo zabarwione, kłaczki wolnej zasady. Przemywa się je na sączku zimną wodą i suszy na niepolewanej porcelanie. Po kilkakrotnem przekrystalizowaniu z wyskoku otrzymuje się niniejszą substancyję w pięknych sztabkach, o połysku perłowej macicy, zawierających jednę drobinę wody krystalicznej.

I. 0·2911 g. substancyi straciły w 140—150° C.: 0·0275 g. wody.

II. 0·3138 g. substancyi straciły w 110° C.: 0·0293 g. wody.

Znaleziono:			Obliczone dla:	
	I.	II.	$C_9H_{13}N_3O + 1\,aq$;	$C_9H_{11}N_3 + 1\,aq$
wody	9·44%	9·33%	9·13%	10·05%.

III. 0·2261 g. jeszcze nie zupełnie oczyszczonej substancyi, suszone w 125° C., dały 0·4835 g. bezwodnika węglowego i 0·1343 g. wody.

IV. 0·2078 substancyi w 110° C. suszonej, dały 0·4640 g. bezwodnika węglowego i 0·1215 g. wody.

V. 0·1960 g. substancyi suszonej w 140—150° C. dały 0·4330 g. bezwodnika węglowego i 0·1141 g. wody.

VI. 0·2390 g. substancyi suszonej w 140–150° C. dały w temperaturze 25° C i przy ciśnieniu barometrycznem 755·5 mm. 48·7 cm. sz. azotu.

Znaleziono:

	III,	IV,	V,	VI.
węgla	58·32%	60·89%	60·25%	—
wodu	6·60 „	6·49 „	6·50 „	—
azotu	--	—	—	22·94%.

Obliczone dla:

	$C_9H_{13}N_3O$;	$C_9H_{11}N_3$;
węgla	60·33%	67·08%
wodu	7·26 „	6·83 „
azotu	23·46 „	26·08%.

Z rozbiorów wynika, że otrzymana w powyższy sposób zasada, jest diamidoacettoluidem $C_9H_{13}N_3O$, a wynik ten jest tem więcej niespodziewanym, ile że chlorowodan tej zasady tylko jednę drobinę kwasu solnego zawiera. Widocznie przebieg reakcyi jest tu podobny jak przy benzdinitrotoluidzie, z którego Kelbe przy redukcyi cyną i kwasem solnym benzdiamidotoluidid otrzymał:

1. $CH_3 . C_6H_3 . p\ NH . CO\ C_6H_3\ m\,NH_2 . m\,NH_2$.

Chlorowodan tej zasady zawierał podług rozbiorów Kelbego również tylko jednę drobinę kwasu solnego [1]). Przyczynę tego upatruje Hübner w tem, że: *„ein zuerst entstandenes benzoylirtes Triamid Wasser abgegeben hat und in das Salz einer Amidoanhydrobase übergegangen ist.“* Jakkolwiek bardzo nieprawdopodobnem wydaje się przypuszczenie, że już przy otrzymywaniu chlorowodanu woda z benzdiamidotoluidu występuje, — to jednak nic stanowczego orzec tu nie można, gdyż Kelbe nie wydzielił z rozbieranej soli wolnej zasady. Słabo zasadowa natura związków tego rodzaju jak diamidoacettoluid, diamidobenztoluid, zależy, jak mi się zdaje, tylko od względnego położenia dwóch grup amidowych do trzeciej, z rodniem kwasowym połączonej.

Diamidoacettoluid jest we wodzie, benzolu i eterze prawie zupełnie nierozpuszczalny; trudno rozpuszcza się we wrzącym acetonie, rozpuszczalny w kwasie octowym i we wrzącym wyskoku. Ogrzewany w rurce włoskowatej zaczyna czernieć w 250°C, topnieje dopiero w 262—264°C z równoczesnym rozkładem. Pozostawiony na powietrzu nie ulega i w ciągu kilku miesięcy żadnej zmianie.

Wydzielenie grupy acetylowej z diamidoacettoluidu nie powiodło się nawet przy trzy godziny trwającem nagrzewaniu tej substancyi ze zgęszczonym kwasem solnym w temperaturze 200°C. Ta trwałość diamidoacettoluidu tłumaczy się tem, że zgęszczony kwas solny działa nań w tak wysokiej ciepłocie jako środek odwadniający — przeprowadza go w etenyltriamidotoluol.

Przy ogrzewaniu z rozwodnionym kwasem azotowym daje diamidoacettoluid czerwony barwik, który z roztworów octan sodowy w postaci brunatnych, bezkształtnych, kłaczków strąca. Barwik ten jest rozpuszczalny w zasadach, kwasach

---

[1]) H. Hübner: *Annalen d. Chemie u. Pharm.* **208**, 318.

i w wyskoku, nie rozpuszcza się w eterze. Powstanie swe zawdzięcza on widocznie utleniającemu działaniu kwasu azotowego. Jeśli diamidoacettoluid dłużej z kwasem azotowym się gotuje, to czerwona barwa roztworu ustępuje miejsca żółtej, przyczem wywiązują się cise tlenki azotu, a po wlaniu produktu reakcyi we wodę, wydzielają się żółte kłaczki jakiegoś, dotychczas bliżej niezbadanego, nitrozwiązku.

Etenyltriamidotoluol.

$$(1).CH_3.C_6H_2\,(3)\,N.C_2H_3.(4)\,NH.(5)\,NH_2,$$

albo $(1).CH_3.C_6H_2\,(3)\,NH.C_2H_3\,(4)\,N\,(5)\,NH_2.$

Związek ten otrzymałem, gdy do redukcyi na jednę część dinitroacettoluidu użyłem 10 cz. zgęszczonego kwasu solnego i 5 cz. cyny. Skoro gwałtowna reakcyja przeminęła, ogrzewałem jeszcze do wrzenia pięć godzin w łaźni piaskowej. Przy podparowywaniu roztworów od cyny uwolnionych kwasem siarkowodowym wydzielają się drobne, prawdopodobnie do układu rombowego należące tabliczki soli kwasu chlorowodowego. Z wyskoku krystalizuje sól ta w promienisto grupujących się, śnieżno-białych igiełkach.

Z wodnego rozczynu tego chłorowodanu strąca amoniak oleiste krople wolnej zasady, które po niejakim czasie krystalicznie krzepną Po kilkakrotnem przekrystalizowaniu z wrzącej wody, otrzymuje się wolną zasadę w przeźroczystych, żywo lśniących, bardzo dobrze wykształconych kryształach należących, podług oznaczenia prof. Dr. KAROLA HAUSHOFFERA [1]), do układu jednoskośnego.

---

[1]) Wyniki pomiarów krystalograficznych publikowane będą przez prof. HAUSHOFFERA w GROTHA „*Zeitschrift für Krystalographie*“ i w pracy mojej, p. t. „*Zur Kenntniss der Anhydroverbindungen*“ w XIX tomie „*Berichte der deut. chem. Ges.*“

Kryształy te ogrzewane na 100°C, topnieją, tracą jedną drobinę wody krystalizacyjnej, i przy ostygnięciu krzepną w masę szklistą.

Przy rozbiorach otrzymano liczby, odpowiadające dokładnie etenyltriamidotoluolowi:

I. 0·1537 g. substancyi straciły w 100°C: 0·0155 g. wody.

II. 0·2147 g. osuszonej na powietrzu substancyi dały 0·4718 g. bezwodnika węglowego i 0·1476 g. wody.

	Znaleziono I:	Znaleziono II:	obliczone dla $C_9H_{11}N_3 + 1aq$
wody	10·08%	—	10·05%
węgla	—	59·93%	60·33 „
wodu	—	7·63 „	7·26 „

III. 0·1323 g. w 100°C suszonej substancyi dały 31·3 cm. sz. azotu przy temperaturze 20°C i stanie barometrycznym 729 mm.

	Znaleziono:	obliczone dla $C_9H_{11}N_3$
azotu	26·05%	26·08%

Etenyltriamidotoluol jest we wrzącej wodzie i w wyskoku bardzo łatwo rozpuszczalny, prawie nierozpuszcza się w zimnej wodzie, trudno rozpuszczalny w eterze i w benzolu. W rurce włoskowatej zaczyna mięknąć w 90°C — topnieje w 100°C.

Acetyletenyltriamidotoluol.

$$(1).\,CH_3.\,C_6H_2\,(3)\,N.\,C_2H_3\,(4)\,NH.\,(5)\,NH.\,CO.\,CH_3$$

albo $(1).\,CH_3.\,C_6H_2\,(3)\,NH.\,C_2H_3\,(4)\,N.\,(5)\,NH.\,CO.\,CH_3$.

Diamidoacettoluid nie ulega nawet przy kilkogodzinnem ogrzewaniu z bezwodnym kwasem octowym żadnej zmianie.

Polany chlorkiem acetylu rozpuszcza się w takowym, przyczem uwalnia się wiele ciepła. Celem przeprowadzenia reakcyi do końca ogrzewano ciecz tę w zatopionej rurze cztery godziny w ciepłocie 140°C. Rurę wypełnia masa krystaliczna

i ciemny olej, przy otwieraniu jej nie zauważono żadnego ciśnienia.

Pozostałość po oddestylowaniu nadmiaru chlorku acetylu, przekrystalizowano z bardzo małej ilości wyskoku. Po dłuższym czasie wydzieliły się z rozczynu tego, krótkie a grube igły, które w 130—150°C topniały. Igły te przemyto następnie eterem i ponownie z wyskoku przekrystalizowano. Topniały one teraz w 166°C.

Tymczasem powiodło mi się na drodze o wiele krótszej i w większych ilościach, w stanie chemicznej czystości, związek ów otrzymać. Jeśli mianowicie diamidoacettoluid 5—10 minut z bezwodnikiem kwasu octowego gotować będziemy, i następnie ciecz ochłodzimy, to w krótkim czasie krzepnie on w masę krystaliczną, z białych igieł złożoną.

Igły te za pomocą pompy ssącej zostały oddzielone od nadmiaru bezwodnika kwasu octowego — następnie osuszono je na niepolewanej porcelanie i z benzolu przekrystalizowano. Przy ostygnięciu rozczynów benzolowych wydzielają się bardzo piękne, koncentrycznie ugrupowane, białe igiełki o atłasowym połysku, które w 166°C topnieją.

Rozbiory osuszonej na powietrzu substancyi wskazują wzór $C_{14}H_{19}N_3O_4$:

I. 0·2062 g. substancyi dały 0·4296 g. bezwodnika węglowego i 0·1162 g. wody.

II. 0·0747 g. substancyi dały 9·8 cm. sz. azotu przy 23°C i stanie barometrycznym 718 mm.

	Znaleziono		obliczone dla
	I:	II:	$C_{14}H_{19}N_3O_4$
wegla .	56·82% .	—	57·26%
wodu .	6·26 „ .	—	6·48 „
azotu .	— .	14·02%	14·33 „

Działaniem bezwodnika kwasu octowego, względnie chlorku acetylu, na diamidoacettoluid, powstać mógł jeden z następujących trzech związków:

$$\text{I)}\quad (1)\,CH_3\,C_6H_2\left\{\begin{array}{l}(3)\,NH.(CO.CH_3)\\(4)\,NH.(CO.CH_3)\\(5)\,NH.(CO.CH_3)\end{array}\right. + \tfrac{1}{2}\,C_2H_4O_2$$

triacetyltriamidotoluol;

$$\text{II)}\quad (1)\,CH_3\,C_6H_2\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}(3)\,NH\\(4)\,N\end{array}\right\rangle C_2H_3\\(5)\,NH.CO.CH_3\end{array}\right. + 1\tfrac{1}{2}\,C_2H_4O_2$$

acetyletenyltriamidotoluol

$$\text{III)}\quad (1)\,CH_3C_6H_2\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}(3)\,N\\(4)\,N\end{array}\right\rangle C_2H_3\\\left.\begin{array}{l}\\(5)\,N\end{array}\right\rangle C_2H_3\end{array}\right. + (1\tfrac{1}{2}\,C_2H_4O_2 + H_2O)$$

lub dietenyltriamidotoluol.

Ponieważ jednak opisany poprzednio etenyltriamidotoluol przy gotowaniu z bezwodnikiem kwasu octowego, daje ten sam przy 166° topniejący związek, co i diamidoacettoluid, przeto pierwszy z podanych wzorów nie może już wyrażać budowy otrzymanego związku.

Ażeby rozstrzygnąć pomiędzy dwoma pozostałemi wzorami, należało:

1) zbadać zachowanie się nowego ciała przy wyższej temperaturze i

2) zbadać zachowanie się jego w obec kwasu solnego lub ługów alkalicznych.

Co się tyczy pierwszego punktu, to przy suszeniu substancyi w 110°C nie można było nawet w ciągu kilku tygodni stałości ciężaru osiągnąć. W temperaturze 130—140°C ulega już widocznie substancyja rozkładowi, jak o tem z rozbiorów

związku, który tak długo był suszony, dopóki 32·04% ze swego ciężaru nie utracił, wnioskować można[1]:

I) 0·2252 g. substancyi dały 0·5121 g. bezwodnika węglowego i 0·1181 g. wody.

II) 0·1189 g. substancyi dały 19·0 cm. sz. azotu przy 20°C i ciśnieniu barometrycznem 720 mm.

Znaleziono

	I:	II:
węgla	62·01%	—
wodu	5·82 „	—
azotu	—	17·39%

Obliczone dla:

$$CH_3.C_6H_2\left\{\begin{array}{l} NH.CO.CH_3 \\ N \\ NH \end{array}\right\rangle C.CH_3 \;;\quad CH_3.C_6H_2\left\{\begin{array}{l} N \\ N \\ N \end{array}\right. \begin{array}{l} >C.CH_3 \\ \\ >C.CH_3 \end{array}$$

	65·02%	71·35%
	6·40 „	5·94 „
	20·68 „	22·70 „

Ze względu na to, że większa część anhydrozwiązków jest bez rozkładu lotną, poddałem także niniejszą substancyję destylacyi. Dopiero w temperaturze bliskiej czerwonego żaru

---

[1]) Wzorowi $CH_3.C_6H_2\left\{\begin{array}{l} NH.CO.CH_3 \\ N \\ NH \end{array}\right\rangle C.CH_3 + 1\frac{1}{2}\, C_2H_4O_2$

odpowiada strata ciężaru 30·71% —

wzorowi zaś $CH_3\left\{\begin{array}{l} N \\ N \\ N \end{array}\right. \begin{array}{l} >C.CH_3 \\ \\ >C.CH_3 \end{array} + (1\frac{1}{2}\, C_2H_4O_2 + H_2O)$

odpowiada 36·86%. Zauważyć tu należy, że i w podanym przypadku stałości ciężaru nie osiągnięto.

zaczynają się wywiązywać, przy równoczesnem bardzo silnem wydymaniu się całej masy, żółte pary, krzepnące w odbieralniku w brunatną masę. Przy tem występuje też silny zapach acetamidu, co jest wskazówką głębszego rozkładu substancyi. W kolbce pozostaje wiele węgla. Ilość otrzymanego w ten sposób destylatu była tak małą, że ani dalej oczyścić ani rozebrać nie było go można.

Szczególniej ważnem było w niniejszym przypadku zbadanie zachowania się przy 166° topniejącej substancyi wobec kwasu solnego, a to z następującego powodu: W roku 1877 znaleźli H. Salkowski i C. Rudolph [1]), że przy dziesięciogodzinnem gotowaniu triamidobenzolu, wyprowadzającego się od kwasu chrysanizowego, z bezwodnikiem octowym, powstaje związek wzoru

$$C_{10}H_{11}N_3O,$$

który traktowany kwasem solnym w chlorowodan etenyltriamidobenzolu przechodzi:

$$C_6H_3\begin{cases} NH_2 . HCl \\ N \diagdown \\ \quad\; C . CH_3 . \\ NH \diagup \end{cases}$$

Ztąd słusznie wnioskował Salkowski, że związek $C_{10}H_{11}N_3O$, acetyletenyltriamidobenzolem być musiał:

$$C_6H_3\begin{cases} NH . CO . CH_3 \\ N \diagdown \\ \quad\; C . CH_3 . \\ NH \diagup \end{cases}$$

Zważywszy, że w otrzymanym przezemnie diamidoacettoluidzie wzajemne położenie grup amidowych jest takie same jak u Salkowskiego triamidobenzolu, należało się spodziewać, że i produkt działania bezwodnika octowego na

---

[1]) H. Salkowski: *Ber. d. d. chem. Ges. X, 1692.*

diamidoacettoluid będzie podobnie zbudowany jak acetyletenyltriamidobenzol. Aby się o słuszności wniosku tego przekonać, gotowano ową, w 166° C topniejącą, substancyję kilka godzin ze zgęszczonym kwasem solnym. Przy podparowaniu roztworu wydzielają się owe, pozornie do rombowego układu należące tabliczki, o których już raz jako o charakterystycznych formach chlorowodanu etenyltriamidobenzolu wspomniano. Pod mikroskopem dostrzedz można na nich, tak samo jak przy powyższym chlorowodanie, płaszczyzny ścinające ich ostre kąty. Z wodnego ich roztworu, po dolaniu amonijaku, wydzieliły się piękne kryształy, które po osuszeniu na powietrzu, w 100°C topniały. Punkt topienia, jakoteż łatwa rozpuszczalność we wrzącej wodzie i wyskoku, prawie zupełna nierozpuszczalność w zimnej wodzie, są dostatecznym dowodem, że otrzymana w podany sposób zasada, jest niczem innem jak tylko etenyltriamidotoluolem. Tem samem pierwotna w 166° topniejąca substancyja musi być acetyletenyltriamidotoluolem, zawierającym jeszcze $1\frac{1}{2}$ drobiny kwasu octowego:

$$(1)\ CH_3 . C_6 H_2 \begin{cases} (3)\ NH.CO.CH_3 \\ (4)\ N \diagdown \\ \qquad\qquad C.CH_3 + 1\frac{1}{2} C_2 H_4 O_2 . \\ (5)\ NH \diagup \end{cases}$$

Na podstawie niniejszych spostrzeżeń i wspomnianej pracy Sałkowskiego wnioskować można, że przy kondenzacyi acetylowanych i t. p. o-diaminów w anhydrozwiązki, woda z nich w ten sposób występuje, że atom tlenu grupy karbonoylowej CO łączy się z dwoma atomami dwu rozmaitych grup amidowych.

Etenyltoluylendiamin Hobreckera posiadałby zatem wzór:

$$(1)\ CH_3 . C_6 H_2 \left\langle \begin{array}{l}(3)NH \\ (4)N\end{array} \right\rangle C. CH_3.$$

Jeśli prawidło to jest słusznem, to, jak to już we wstępie zaznaczono, wszystkie znane anhydrozwiązki pochodnych benzolu istnieć muszą w dwóch izomerycznych odmianach, np. etenyltoluylendiaminowi Hobreckera odpowiadać musi izomeryczny związek budowy

$$(1)\ CH_3 . C_6 H_2 \left\langle \begin{array}{l}(3)N \\ (4)NH\end{array} \right\rangle C. CH_3,$$

który prawdopodobnie z p-nitro-m-acettoluidu przez redukcyję cyną i kwasem solnym dałby się otrzymać. Doświadczenia w tym kierunku zamierzam obecnie przedsięwziąć.

Nitroetenyltoluylendiamin.

Zajmującem było dowiedzieć się, czy przez nitrowanie etenyltoluylendiaminu Hobreckera i następną redukcyję, otrzyma się ten sam etenyltriamidotoluol, który przy redukcyi dinitroacettoluidu powstaje.

W tym celu etenyltoluylendiamin, przygotowany podług przepisów Hobreckera z m-nitro-p-acettoluidu, wprowadzano w małych ilościach w poczwórną co do ciężaru ilość dymiącego kwasu azotowego (c. g. 1·52), w którym rozpuszcza się bez znaczniejszego podniesienia się temperatury. Produkt reakcyi wlewa się następnie w 5—10 razy większą objętość zimnej wody i pozostawia w spokoju godzin kilka. Wówczas wydzielają się czerwonawe igiełki, topniejące w 183—185°C z rozkładem, które podług Ladenburga [1]) są azota-

[1]) A. Ladenburg: *Ber. d. d. chem. Ges. VIII*, 677.

nem nitroetenyltoluylendiaminu. Z wodnego roztworu tego azotanu strąca amoniak wolny nitroetenyltoluylendiamin. Ponieważ jednak ilość dobrowolnie wydzielającego się azotanu jest dość szczupłą, przeto przesącze od tegoż zobojętniono sodą. Przytem wydzielają się żywicowate kłaczki, które, odsączone, w gorącej, amoniak zawierającej, wodzie rozpuszczone, dają przy ostygnięciu roztworów jeszcze dość znaczne ilości wolnego nitroetenyltoluylendiaminu. Ponieważ LADENBURG wolnego nitroetenyltoluylendiaminu wcale nie opisuje, przeto związek ten rozbierałem i własności jego na tem miejscu podaję. We wrzącej wodzie rozpuszczalne, wydziela się to ciało przy ostygnięciu roztworu prawie zupełnie w pięknych wiązkach grubych igiełek, które po kilkakrotnem przekrystalizowaniu z wody, tracą swą żółtą barwę. W wyskoku, eterze, acetonie, kwasie octowym, benzolu, jest ciało to łatwo rozpuszczalnem. W rurce włoskowatej topnieje w 201—202°C bez rozkładu. Nie zawiera wody krystalizacyjnej.

I) 0·2156 gr. substancyi (suszonej w 110° C) dały 0·4496 gr. bezwodnika węglowego i 0·0981 gr. wody.

II) 0·0985 g. substancyi [1]) dały 18·8 cm. sz. azotu przy 20°C i ciśnieniu barometrycznem 720 mm.

	Znaleziono:		obliczone dla
	I:	II:	$C_9H_9N_3O_2$
węgla .	56·78% .	—	56·54%
wodu .	5·05 „ .	—	4·71 „
azotu .	— .	20·77%	21·98 „

Przy redukcyi cyną i kwasem solnym daje ten nitroetenyltoluylendiamin chlorowodan krystalizujący zupełnie podobnie jak chlorowodan etenyltriamidotoluolu. Dotychczas

---

[1]) Azotu znaleziono za mało, co pochodzi prawdopodobnie ztąd, że substancyja zawierała jeszcze nieco wody, nie była bowiem w 100°C suszoną.

niepowiodło mi się jednak wydzielić zeń wolnej zasady w stanie czystym.

Myślałem, że przy redukcyi dinitroacettoluidu wyskokowym siarczkiem amonowym, otrzymam nitroetenyltoluylendiamin, który może będzie identyczny z opisanym. Jednakowoż i na tej drodze nie doszedłem jeszcze do zamierzonego celu.

Ze smolistego produktu reakcyi powiodło mi się wprawdzie otrzymać substancyję krystalizującą w igłach, lecz ta topnieje powyżej 250°C z rozkładem, i przy rozbiorze dała liczby, nieodpowiadające dokładnie żadnej z możliwych formułek [1]).

Na razie pozostaje zatem nierozstrzygniętem, jaką budowę posiada nitroetenyltoluylendiamin.

Niniejszą pracę rozpocząłem w półroczu letniem 1885 w laboratoryjum prof. LANDOLTA w uniwersytecie berlińskim, a doprowadziłem do końca w bieżącem półroczu zimowem w laboratoryjum prof. MILLERA w monachijskiej szkole politechnicznej.

Monachium, w marcu 1886 roku.

---

[1]) I) 0·2365 gr. substancyi dały 0·4836 gr. bezwodnika węglowego i 0·1468 g. wody.

II) 0·1136 gr. substancyi dały 22·0 cm. sz. azotu przy 23°C i 724 mm. ciśnienia barometrycz.

Z tego oblicza się: węgla . . . 55·76%
wodu . . . 6·89 „
azotu . . . 20·86 „